



Obtención de un polímero metacrílico estrella mediante RAFT aplicando energía de microondas

M. L. Bravi Costantino

Grupo Macromoléculas – INIFTA – UNLP – CONICET – CCT La Plata, Buenos Aires, Argentina.

leticiabravi@hotmail.com

Directoras: M. S. Cortizo¹, A. M. Cortizo²

¹ Grupo Macromoléculas – INIFTA – UNLP – CONICET – CCT La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Laboratorio de Investigaciones en Osteopatías y Metabolismo Mineral (LIOMM) – UNLP – La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Codirectora: T. Oberti

Grupo Macromoléculas – INIFTA – UNLP – CONICET – CCT La Plata, Buenos Aires, Argentina

Tópico: Polímeros

Resumen

Las propiedades de los polímeros pueden variar considerablemente dependiendo de si existen o no ramificaciones y de la longitud de las mismas en su estructura, por ejemplo la viscosidad de una solución de polímeros ramificados es menor con respecto a los polímeros lineales de igual peso molecular. Por esta razón han surgido metodologías de síntesis que permiten el control de la estructura, peso molecular e índice de polidispersidad de los polímeros a obtener

Una de ellas es la transferencia adición – fragmentación reversible (RAFT) una técnica de polimerización radical controlada muy versátil que permite la síntesis de macromoléculas con arquitecturas ramificadas, composiciones y funcionalidades bien definidas. La misma se basa en una reacción reversible de adición – fragmentación mediante compuestos tiocarbonílicos utilizados como agentes de transferencia de cadena (CTA) y un iniciador radicalario.

En el presente trabajo se muestra la síntesis de un polímero metacrílico estrella (polimetacrilato de bencilo), empleando un CTA ramificado. Este último fue obtenido a través de una reacción de esterificación de pentaeritritol y ácido 3-mercaptopropánico utilizando tolueno como solvente de reacción. El producto fue sometido a una segunda etapa de síntesis con disulfuro de carbono, trietilamina y cloruro de bencilo. La caracterización del producto puro obtenido se realizó mediante análisis espectroscópicos.

Posteriormente, se ensayó la homopolimerización de metacrilato de bencilo y el CTA previamente sintetizado, bajo diferentes condiciones experimentales. Resultando, que el sistema CTA/iniciador utilizado fue apto para obtener polímeros de baja polidispersidad, tal como es de esperarse en un mecanismo de polimerización RAFT.

Palabras clave: estrella, CTA, RAFT, homopolimerización, polimetacrilato de bencilo

Keywords: star, CTA, RAFT, homopolymerization, polybenzylmethacrylate

1. Introducción

Los polímeros ramificados han despertado un gran interés en los últimos años, debido a que presentan diversas propiedades muy atractivas, como por ejemplo una menor viscosidad en solución, con respecto a los análogos lineales del mismo peso molecular [1]. Por otro lado, estos polímeros poseen un alto grado de grupos funcionales en sus ramificaciones, lo que le confiere una gran versatilidad en relación a sus posibles aplicaciones de interés científico y tecnológico [2,3].

Se han desarrollado varias técnicas que permiten la síntesis de los polímeros estrellas, controlando su estructura, peso molecular e índice de polidispersidad. Entre ellas, la metodología de polimerización radical controlada denominada polimerización por adición-fragmentación reversible (RAFT) [2]. La misma es muy versátil ya que permite la síntesis de un amplio rango de macromoléculas con estructuras, composiciones y funcionalidades bien definidas. Esta técnica proporciona un control de la distribución del peso

molecular, si el crecimiento de la cadena es homogéneo, y un bajo índice de polidispersidad, el cual disminuye con la conversión [4].

En el presente trabajo se muestra la síntesis de un CTA ramificado mediante 2 etapas de reacciones previas y, la homopolimerización de metacrilato de bencilo estrella, empleando RAFT y energía de microondas.

2. Metodología

El agente de transferencia de cadena (CTA), necesario para este tipo de polimerizaciones, fue sintetizado mediante 2 etapas de reacción. Purificado por columna cromatográfica de sílica y, caracterizado mediante espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

El monómero utilizado fue metacrilato de bencilo (adquirido comercialmente), purificado previamente por destilación fraccionada para remover el inhibidor.

Los pesos moleculares de los diferentes homopolímeros y el índice de polidispersidad (IP) de

los mismos, se determinaron mediante cromatografía por exclusión molecular (SEC). Se utilizó un equipo de HPLC que consta de una bomba LKB, un detector Shimadzu y un set de cuatro columnas, μ -Styragel que cubren un rango de pesos moleculares entre 500 y 10^6 g/mol. El solvente de elusión fue Cloroformo en el cual también se prepararon las soluciones a inyectar en concentraciones variadas entre 4-8 mg/ml. Las mismas se prepararon con 24 horas de antelación a ser cromatografiadas y se mantuvieron con agitación durante este tiempo. La velocidad de flujo empleada fue de 0,5 ml/min a temperatura ambiente. La calibración se realizó mediante el procedimiento normal, empleando estándar de poliestireno (Polyscience).

2. 1. Experimental

Síntesis de Pentaeritritol(3-(S-benciltritiocarbonil) propionato) (CTA). La síntesis de CTA se llevó a cabo en 2 etapas. La primera, se realizó a través de una esterificación de pentaeritritol (8 mmol; 1,08 g) y ácido 3-mercaptopropiónico (34,5 mmol; 3 ml) empleando tolueno (940,9 mmol; 100 ml) como solvente y ácido sulfúrico (1,1 mmol; 0,06 ml) como catalizador. La reacción se llevó a cabo durante 1 día en una atmósfera de nitrógeno, con agitación magnética, a una temperatura de aproximadamente 150 °C. Al equipo de reacción se le adaptó una columna refrigerante, una trampa de Dean-Stark, donde condensa el H₂O (Figura 1), formando un azeótropo con tolueno, de modo de aumentar el rendimiento de la reacción. Además se conectó una trampa con NaOH (2,5 %p/v) para neutralizar los vapores ácidos. El aislamiento de la mezcla obtenida se realizó a través de extracciones con H₂O y bicarbonato de sodio, seguido de una destilación fraccionada con el fin de eliminar el tolueno de la mezcla de reacción. Posteriormente se realizó una filtración a través de una columna de sílica, empleando como fase móvil una mezcla de acetato de etilo/hexano (2/1). El producto de reacción (pentaeritritol(3-mercaptopropionato) se caracterizó por espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

La segunda etapa de síntesis se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Mayadunne [1].

Obtención de polibencil metacrilato estrella. La reacción de homopolimerización se lleva a cabo mediante un mecanismo RAFT en una atmósfera de nitrógeno y aplicando energía de microondas a diferentes tiempos (5, 10 y 15 min) y potencias (140 y 210 w). Para ello se colocó en un Erlenmeyer el CTA sintetizado previamente, el iniciador radicalario AIBN y metacrilato de bencilo. Se purgó con nitrógeno, en baño de hielo durante media hora por medio de una jeringa hipodérmica, ya que es esencial trabajar bajo atmósfera inerte para obtener resultados reproducibles. Una vez que el erlenmeyer conteniendo la muestra alcanza la temperatura ambiente se colocó en el centro de un horno microondas (Zenith) y se irradió a diferentes potencias y a distintos tiempos. Se detuvo la polimerización por enfriamiento y agregado

de 5 ml de metanol y se dejó en freezer durante 1 día. Para la purificación del polímero se preparó una solución 10 %p/v en cloroformo y se agitó durante 1 día. Luego se precipitó sobre aproximadamente 50 ml de metanol, se centrifuga, se descartó el sobrenadante y se lleva a peso constante para obtener la conversión. Finalmente se analizó por SEC.



Figura 1. Equipo síntesis de CTA (etapa 1)

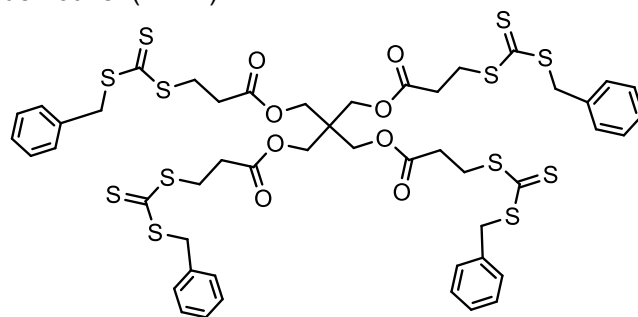
2. 2. Cálculos

$$\% \text{conversión} = \frac{\text{masa polímero obtenida pura}}{\text{masa polímero inicial}} \times 100 \quad (1)$$

$$IP = \frac{\text{peso molecular promedio en peso (Mw)}}{\text{Peso molecular promedio en número (Mn)}} \quad (2)$$

3. Resultados y Discusión

El rendimiento de la síntesis del CTA ramificado fue del 50%. La estructura del CTA estrella se muestra en la figura 2. La caracterización del producto se realizó mediante espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).



Agente RAFT

Figura 2. Estructura del CTA

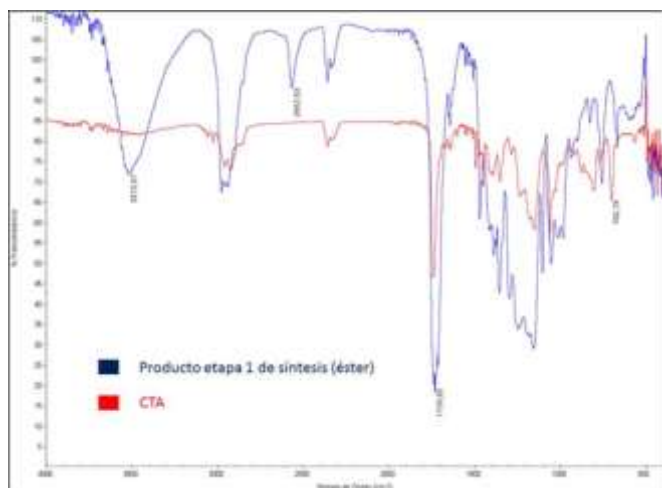


Figura 3. FT-IR del CTA.

En la figura 3 se observan los espectros FT-IR de pentaeritritol(3-mercaptopropionato) (color azul) y del CTA sintetizado (color rojo).

La caracterización del producto del primer paso de síntesis del CTA se realizó mediante las siguientes

señales: 1730 cm^{-1} correspondiente a la función éster carboxílico, 3515 cm^{-1} evidencia la presencia de OH^- , lo que puede deberse a la presencia de reactivo que no haya reaccionado, o a alguna forma incompleta del producto de la primer reacción, 2563 cm^{-1} frecuencia de estiramiento S-H perteneciente al grupo tiol, el cual también podría ser un indicativo de que se encuentra presente el producto de interés o exceso de ácido 3-mercaptopropanoico sin reaccionar. En el espectro del CTA puro (etapa 2 de reacción) se observa claramente que no hay presencia de OH^- libres y tampoco el grupo SH^- , por lo cual la muestra ha sido purificada; por otra parte, se visualiza un pico a una longitud de onda de 700 cm^{-1} , el cual hace referencia a la presencia de un anillo aromático, propio del CTA sintetizado, no observándose en el producto de la primera etapa de reacción.

El CTA obtenido junto al iniciador AIBN y el monómero metacrilato de bencilo, fueron utilizados para realizar diferentes reacciones RAFT de homopolimerización, aplicando energía de microondas.

Tabla 1. Pesos moleculares y conversiones de polimetacrilato de bencilo estrella.

Nº de reacción	[M]/[CTA]	[CTA]/[I]	[M]/[I]	Potencia (W)	Tiempo (min)	Mw (g/mol)	IP	%Conversión
1	1300	2,5	3000	140	5	260000	1,94	6,0
2	1300	0,4	500	140	10	223000	2,30	33,7
3	1300	2,5	3000	140	10	270000	2,03	8,5
4	1300	2,0	3000	210	10	303000	1,99	10,0
5	1300	2,0	3000	210	15	227200	2,05	40,5

En la tabla 1 pueden observarse los resultados de las homopolimerizaciones realizadas, los pesos moleculares (Mw) e índices de polidispersidad (IP). En todos los casos se mantuvieron constantes las relaciones de concentración, monómero [M], agente de transferencia de cadena [CTA] e iniciador [I] (excepto en la reacción 2). Se encontró que a mayor tiempo de reacción se obtiene mayor masa de polímeros (mayor %C, reacción 1 y 3 o 4 y 5), este mismo efecto se produce al aumentar la potencia de reacción (3 y 4). Por otro lado, el índice de polidispersidad hace referencia a cuán monodisperso es el polímero, en todos los casos se observan polidispersidades cercanas a 2. En la metodología RAFT se obtienen polidispersidades bajas, siendo una característica fundamental de este tipo de técnica.

En el caso de la reacción 2, donde se aumentó la concentración del iniciador, se obtiene una conversión alta, pero también el IP es mayor, no obstante, este valor de índice de polidispersidad no es el esperado en las polimerizaciones RAFT.

Los pesos moleculares obtenidos en todos los casos fueron elevados, observándose un pequeño incremento al aumentar la potencia de reacción (3 y 4).

4. Conclusiones

El sistema CTA/iniciador utilizado fue apto para obtener polímeros estrella de baja polidispersidad.

En base a los resultados obtenidos se podría sostener que las condiciones óptimas para la síntesis de polímeros mediante RAFT fueron la mayor potencia del microondas (210w) y el mayor tiempo de reacción (15 min) ensayados. De todos modos, es necesario optimizar las condiciones de reacción con el fin de lograr homopolímeros de menor IP (aproximadamente 1-1,5) como es de esperar en un mecanismo tipo RAFT.

Agradecimientos

A CONICET por la beca doctoral con la cual realicé la presente investigación y a UNLP por los proyectos que la subsidiaron (11/X644) y Proyecto jóvenes Investigadores, 2014.

Referencias

- [1] R. Mayadunne, J. Jeffery, G. Moad, E. Rizzardo. *Macromolecules* **36** (2003), 1505-1513.
- [2] A. Gregory, M. H. Stenzel. *Prog. Polym. Sci.* **37** (2012), 38-105.
- [3] D. Boschmann, P. Vana. *Polym Bull.* **53** (2005), 231-242.
- [4] A. Favier, M.T. Charreyre. *Macromol Rapid Comm.* **27** (2006), 653-692.

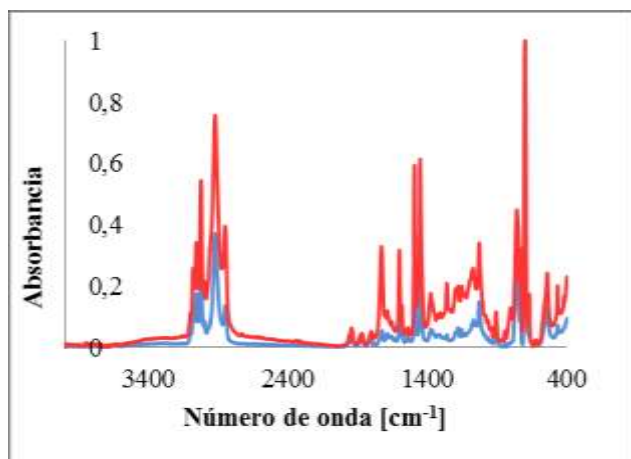


Figura 1. Espectro FTIR correspondiente al copolímero finalizado con metanol. --- PS --- PS-b-PMMA

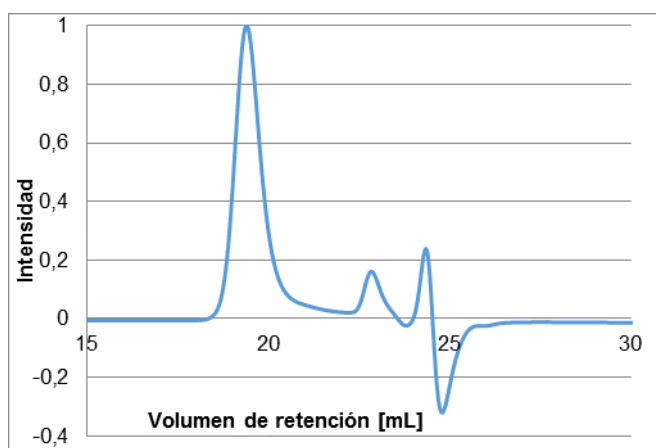


Figura 2. Cromatograma de PS-b-PMMA. Temperatura de reacción: 105°C, tiempo de reacción 24 hs. [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [1]: [1]: [2].

Para el bloque de PS se realizaron síntesis modificando sus relaciones molares, como se ve en la Tabla 3, para poder medir cómo afecta la variación de las mismas en las masas molares y sus distribuciones. Todas las reacciones ocurrieron a una temperatura de 105 °C, en tolueno, en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 3. Resultados de ATRP para el PS

Corrida	[M]: [I]: [Cat]: [L] ^a	Mn,SEC ^b	Mn/Mw ^b
O	[200]: [1]: [1]: [1]	3.574	1,48
A	[200]: [0.1]: [1]: [1]	1.065	1,99
B	[200]: [2]: [1]: [1]	6.180	2,07
C	[100]: [1]: [1]: [1]	570	1,91
D	[400]: [1]: [1]: [1]	786	1,63
E	[200]: [1]: [1]: [0,5]	-	-
F	[200]: [1]: [1]: [2]	4.644	1,65

^a Polymerizations at 105°C in toluene during 24 hs (styrene/toluene= 1/1 v/v) ^b Determined by SEC in THF based on standards of PS.

La Tabla 3 presenta una variación en la relación del iniciador, corrida B, que afecta positivamente sobre el valor final de Mn; sin embargo se pierde el control de la distribución de masas molares al finalizar la

reacción. Por el contrario, una disminución en la cantidad de monómero, corrida C y D, resultó en una menor masa molar, sin ser los resultados deseados.

Una variación en la relación del ligando (Corridas E y F) repercute en la masa molar final del homopolímero de PS. Si se incrementa la cantidad de ligando (Corrida F) la masa molar es mayor, esperándose una mayor conversión. Por el contrario, si esa relación disminuye (Corrida E) la masa molar es mucho menor sin poder ser determinada por SEC.

Puede concluirse que la variación en la relación molar del iniciador (A y B) fueron las que dieron un incremento en la masa molar, así como también un incremento en la cantidad de ligando presente en el medio de reacción.

Para seguir el crecimiento de la polimerización se obtuvieron muestras a diferentes tiempos de reacción. Las muestras extraídas del reactor se finalizaron en metanol y se analizaron en el GPC. Los resultados se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4. Crecimiento de la polimerización en función del tiempo

Tiempo [hs] ^a	Mn,SEC ^b	Mn/Mw ^b
2	5.086	2,32
4	4.310	2,79
6	4.969	2,52
24	6.180	2,07

^a Polymerizations at 105°C in toluene during 24hs (styrene/toluene= 1/1 v/v) [M]: [I]: [Cat]: [L] = [200]: [2]: [1]: [1]. ^b Determined by SEC in toluene based on standards of PS.

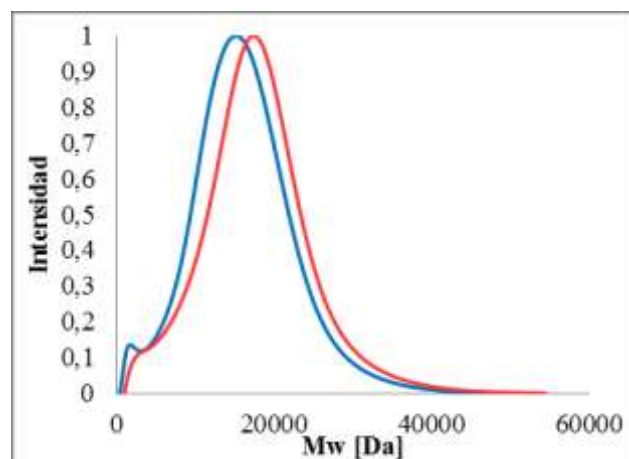


Figura 3. Curvas de SEC de la extensión del PS por ATRP con MMA. [M]: [Cat]: [L] = [200]: [1]: [1] en tolueno a 105°C por 24hs. MnPS= 6.180Da MnPS-PMMA=9.313Da. --- PS --- PS-b-PMMA.

Para determinar la permanencia del halógeno en el final de la cadena polimérica, el PS sintetizado se utilizó como macro iniciador en la copolimerización por ATRP del PMMA. En el análisis por SEC (Fig. 3) se observa que las cadenas del PS funcionaron como iniciadores en la extensión del polímero. Esto se comprueba por el corrimiento de la distribución de masas molares a valores mayores de retención.

4. Conclusiones

Las polimerizaciones del PS y la extensión de las mismas con un bloque de PMMA a partir de ATRP fueron llevadas a cabo satisfactoriamente en tolueno con EBiB como iniciador en presencia del complejo CuBr/Me₆-TREN.

La extensión de la cadena de PS demuestra que el método de ATRP provee de una buena retención de la cadena polimérica con final activo. Se continúa trabajando en la determinación de las relaciones molares óptimas del monómero, iniciador, catalizador y ligando, para obtener copolímeros de PS-b-PMMA con control de las masas moleculares de ambos bloques.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional del Sur (UNS) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Referencias

- [1] N. Ayres. *Polymer Reviews* **51** (2011), 138–162.
- [2] S. Harihara Subramanian, R. Prakash Babu, R. Dhamodharan. *Macromolecules* **41** (2008), 262–265.
- [3] P. V. Mendonça, A. C. Serra, J. F.J. Coelho, A. V. Popov, T. Guliashvili. *European Polymer Journal*. **47** (2011), 1460–1466.
- [4] T. Sarbu, T. Pintauer, B. McKenzie, K. Matyjaszewsk. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **40** (2002), 3153–3160.
- [5] J. Tom, B. Hornby, A. West, S. Harrisson, S. Perrier. *Polymer Chemistry* **1** (2010), 420–422.